

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-048620

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C04B 24/26  
C08L 71/00  
// C04B103:30

(21)Application number : 11-219434

(71)Applicant : NOF CORP

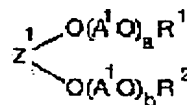
(22)Date of filing : 03.08.1999

(72)Inventor : MATSUI TATSUYA  
ITO AKINORI

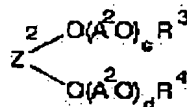
## (54) ADDITIVE COMPOSITION FOR CEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effect high water reducing properties and high slump-loss inhibitory properties of an additive composition for cement by using, as the additive composition, an agent comprising two components, namely, a copolymer which contains, as essential monomers, a polyoxyalkylene derivative unit and a unit of maleic anhydride, or the like, in a specified compositional ratio between these units and has a specified weight average molecular weight, and a polyoxyalkylene derivative.



SOLUTION: This additive composition comprises two components, that is, a copolymer (A component) which contains, as essential monomers, a polyoxyalkylene derivative unit represented by formula I and a unit selected from maleic anhydride, maleic acid, maleates and maleic esters in a molar ratio between these units of 3:7 to 7:3 and has a weight average molecular weight of 500-100,000, and a polyoxyalkylene derivative



(component B) represented by formula II, in a blending ratio by weight of the component A to the component B of 100:1 to 2:1, wherein, in formulas I and II: Z1 is a residue of a compound having two hydroxyl groups; R1 is a 2-5C alkenyl group; R2 is H or a 1-24C hydrocarbon group; A1O is a 2-3C oxyalkylene group; and each of (a) and (b) is an average number of moles of such a 2-3C oxyalkylene group subjected to addition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-48620

(P 2 0 0 1 - 4 8 6 2 0 A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001. 2. 20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C04B 24/26		C04B 24/26	B 4J002
			H
C08L 71/00		C08L 71/00	B
// C04B103:30			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-219434	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(22) 出願日	平成11年8月3日 (1999. 8. 3)	(72) 発明者	松井 龍也 神奈川県川崎市川崎区藤崎2-3-9
		(72) 発明者	伊藤 昭則 神奈川県川崎市川崎区藤崎2-3-9
		F ターム (参考)	4J002 BE041 BE042 BH021 GL00

(54) 【発明の名称】 セメント用添加剤組成物

(57) 【要約】

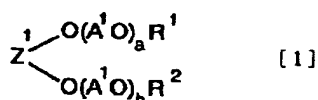
【課題】 高い減水性と高いスランプロス防止性を十分に発現させると同時に収縮低減性を付与するセメント用添加剤組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 特定のポリオキシアルキレン誘導体の単位と (b) 無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸塩、マレイン酸エステルから選ばれる単位とを必須単量体とし、(a) および (b) の組成比がモル比で (a) : (b) = 3 : 7 ~ 7 : 3 であり、かつ重量平均分子量が 500 ~ 100,000 である共重合体 (イ) と特定のポリオキシアルキレン誘導体 (ロ) とを含有し、その配合比が (イ) : (ロ) = 100 : 1 ~ 2 : 1 であるセメント用添加剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

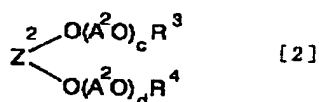
【請求項1】 (a) 式[1]で示されるポリオキシアルキレン誘導体の単位と (b) 無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸塩、マレイン酸エステルから選ばれる単位とを必須単量体とし、(a) および (b) の組成比がモル比で (a) : (b) = 3 : 7 ~ 7 : 3 であり、かつ重量平均分子量が 500 ~ 100,000 である共重合体 (イ) と式[2]で示されるポリオキシアルキレン誘導体 (ロ) とを含有し、その配合比が (イ) : (ロ) = 100 : 1 ~ 2 : 1 であるセメント用添加剤組成物。

## 【化1】



(ただし、式中  $\text{Z}^1$  は2個の水酸基をもつ化合物の残基、 $\text{R}^1$  は炭素数2~5のアルケニル基、 $\text{R}^2$  は水素原子または炭素数1~24の炭化水素基、 $\text{A}^1\text{O}$  は炭素数2~3のオキシアルキレン基、a および b は炭素数2~3のオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、a + b = 1 ~ 100 を満たす。)

## 【化2】



(ただし、式中  $\text{Z}^2$  は2個の水酸基をもつ化合物の残基、 $\text{R}^3$  は炭素数2~5のアルケニル基、 $\text{R}^4$  は水素原子または炭素数1~4の炭化水素基、 $\text{A}^2\text{O}$  は炭素数2~3のオキシアルキレン基、c および d は炭素数2~3のオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、c + d = 1 ~ 100 を満たす。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はセメント用添加剤組成物に関し、さらに詳しくは、セメントペースト、モルタル、コンクリートなどのセメント組成物に添加することにより、高い減水性と高いスランプロス防止性を十分に発現させると同時に収縮低減性を付与するセメント用添加剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上には、セメント組成物中の水量の低減が不可欠である。これまで、従来用いられているナフタレン系、リグニン系、メラミン系等の減水剤に比べて、高い減水性能や経時的に起こる流動性の低下であるスランプロスを防止するために、種々のポリカルボン酸系のセメント分散剤が提案されている。例えば、特開昭57-118058号公報ではポリエチレングリコールモノアルエーテル単量体とマレイン酸系単量体およびこれらの

単量体と共重合可能な単量体を特定の比率で用いて導かれた共重合体を主成分とするセメント分散剤、また、特開昭63-285140号公報ではポリオキシアルキレンモノアルケニルアルキルエーテルと無水マレイン酸との共重合体を主成分とするセメント分散剤等が提案されている。しかし、これらのポリカルボン酸系セメント分散剤でも、スランプロスを完全に解消することはできず、また打設されたセメント組成物の乾燥収縮の抑制に関しては不十分であるという欠点があった。

## 【0003】

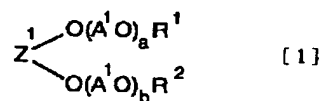
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高い減水性と高いスランプロス防止性を十分に発現させると同時に収縮低減性を付与するセメント用添加剤組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、(a) 式[1]で示されるポリオキシアルキレン誘導体の単位と (b) 無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸塩、マレイン酸エステルから選ばれる単位とを必須単量体とし、(a) および (b) の組成比がモル比で (a) : (b) = 3 : 7 ~ 7 : 3 であり、かつ重量平均分子量が 500 ~ 100,000 である共重合体 (イ) と式[2]で示されるポリオキシアルキレン誘導体 (ロ) とを含有し、その配合比が (イ) : (ロ) = 100 : 1 ~ 2 : 1 であるセメント用添加剤組成物である。

## 【0005】

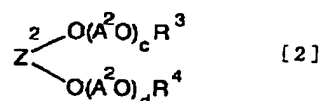
## 【化3】



【0006】 (ただし、式中  $\text{Z}^1$  は2個の水酸基をもつ化合物の残基、 $\text{R}^1$  は炭素数2~5のアルケニル基、 $\text{R}^2$  は水素原子または炭素数1~24の炭化水素基、 $\text{A}^1\text{O}$  は炭素数2~3のオキシアルキレン基、a および b は炭素数2~3のオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、a + b = 1 ~ 100 を満たす。)

## 【0007】

## 【化4】



【0008】 (ただし、式中  $\text{Z}^2$  は2個の水酸基をもつ化合物の残基、 $\text{R}^3$  は炭素数2~5のアルケニル基、 $\text{R}^4$  は水素原子または炭素数1~4の炭化水素基、 $\text{A}^2\text{O}$  は炭素数2~3のオキシアルキレン基、c および d は炭素数2~3のオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、c + d = 1 ~ 100 を満たす。)

## 【0009】

【発明の実施の形態】 (a) 式 [1] において  $Z^1$  を残基とする 2 個の水酸基をもつ化合物としては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ドデシレングリコール、オクタデシレングリコール、ネオペンチルグリコール、スチレングリコール等の 2 価アルコール；カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等の 2 価フェノールなどがあり、好ましくは炭素数 2 ～ 5 の化合物である。式 [1] において  $R^1$  で示される炭素数 2 ～ 5 のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、3-メチル-3-ブテニル基等があり、これらは 1 種または 2 種以上を混合して用いてもよく、好ましくはアリル基またはメタリル基である。

【0010】式 [1] において  $R^1$  で示される炭素数 1 ～ 24 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、オクタデシル基、イソオクタデシル基、オクチルドデシル基、ドコシル基、デシルテトラデシル基等の脂肪族飽和炭化水素基；シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基等の脂環式飽和炭化水素基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の脂環式不飽和炭化水素基；フェニル基、ベンジル基、クレジル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基、ジオクチルフェニル基、ジノニルフェニル基、 $\alpha$ -メチルベンジルフェニル基等の芳香族炭化水素基または置換芳香族炭化水素基があり、これらは 1 種または 2 種以上を混合して用いてもよく、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基であり、より好ましくはメチル基である。炭素数が 24 を超えると、本発明における、分散性が低下するため好ましくない。

【0011】式 [1] において、 $A^1O$  で示される炭素数 2 ～ 3 のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基およびオキシプロピレン基等であり、好ましくはオキシエチレン基がモル比で 50 モル%以上であり、さらに好ましくはオキシエチレン基がモル比で 90 モル%以上である。また、オキシアルキレン基が 2 種のときはブロック状またはランダム状のどのように結合していてもよい。また、a および b は炭素数 2 ～ 3 のオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、 $a + b = 1 \sim 100$  を満たし、好ましくは  $a + b = 20 \sim 70$  である。a + b が 100 より大きくなると式 [1] で示されるポリオキシアルキレン化合物の製造が困難となるため好ましくない。

【0012】(b) のマレイン酸系化合物としては、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸塩およびマレイン酸エステルなどがあり、好ましくは無水マレイン酸である。マレイン酸塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミン等のアミン塩が挙げられる。

【0013】また、共重合体 (イ) は、ベンゾイルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド等の過酸化化合物系開始剤、あるいはアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスメチルブチロニトリルなどのアゾ系開始剤を用いて共重合させることによって容易に得ることができる。その際、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶剤を用いることができる。また、水溶液中でも過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩等の開始剤を用いて共重合させることによって容易に得ることができる。(a) と (b) の組成比はモル比で 3 : 7 ～ 7 : 3 であり、特に 1 : 1 が好ましい。

【0014】共重合体 (イ) の重量平均分子量は、500 ～ 100,000 であり、好ましくは 10,000 ～ 30,000 である。重量平均分子量が 500 より小さいかまたは 100,000 より大きいと分散性が低下するため好ましくない。

【0015】また、共重合体 (イ) には、本発明の効果に影響を与えない程度で、他の共重合可能な単量体を共重合することができる。このような単量体としては、例えば、スチレン、酢酸ビニル、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸、およびそれらの塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、オレフィン等がある。

【0016】式 [2] において  $Z^2$  を残基とする 2 個の水酸基をもつ化合物としては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ドデシレングリコール、オクタデシレングリコール、ネオペンチルグリコール、スチレングリコール等の 2 価アルコール；カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等の 2 価フェノールなどがあり、好ましくは炭素数 2 ～ 5 の化合物である。式 [2] において  $R^2$  で示される炭素数 2 ～ 5 のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、3-メチル-3-ブテニル基等があり、これらは 1 種または 2 種以上を混合して用いてもよく、好ましくはアリル基またはメタリル基である。

【0017】式 [2] において  $R^2$  で示される炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロ

ピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基等の脂肪族飽和炭化水素基があり、これらは1種または2種以上を混合して用いてもよく、好ましくはメチル基である。炭素数が4を超えると、収縮低減効果が低下するため好ましくない。

【0018】式〔2〕において、 $A^1O$ で示される炭素数2～3のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基等があり、好ましくはオキシエチレン基がモル比で50モル%以上であり、さらに好ましくはオキシエチレン基がモル比で90モル%以上である。また、オキシアルキレン基が2種のときはブロック状またはランダム状のどのように結合していてもよい。また、cおよびdはオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、 $c+d=1\sim100$ 、好ましくは20～70である。 $c+d$ が100より大きくなると式〔2〕で示されるポリオキシアルキレン化合物の製造が困難となるため好ましくない。

【0019】共重合体(イ)とポリオキシアルキレン誘導体(ロ)の配合比は(イ):(ロ)=100:1～2:1であり、(イ):(ロ)=10:1～3:1であることがより好ましい。(イ):(ロ)が100:1よりも(イ)の比率が大きくなると、本発明の効果は得られず、(イ):(ロ)が2:1よりも(ロ)の比率が大きくなるとセメント用添加剤組成物としての減水性が低下してしまうため好ましくない。

【0020】本発明のセメント用添加剤組成物の使用量は、通常セメントに対して0.01～1.5重量%である。本発明の添加剤は、セメント用の他の減水剤、AE減水剤、高性能減水剤、高性能AE減水剤のほか、消泡剤、空気連行剤、防錆剤、凝結促進剤、凝結遅延剤、分離低減剤、撥水剤、防凍剤等と併用することができる。本発明のセメント用添加剤組成物をセメントに添加した際には、通常はセメント配合物1 $m^3$ あたりのセメント使用量、単位水量にはとりたてて制限はないが、単位水量120～185 $kg/m^3$ 、水/セメント重量比=0.15～0.7、好ましくは単位水量120～175

$kg/m^3$ 、水/セメント重量比=0.2～0.6が推奨される。

#### 【0021】

【発明の効果】本発明のセメント用添加剤は、セメントペースト、モルタル、コンクリートなどのセメント組成物に添加することにより、高い減水性と高いスランプロス防止性を十分に発現させると同時に収縮低減性を付与することができる。

#### 【0022】

##### 【実施例】実施例1

表1に示した配合で、普通ポルトランドセメント(太平洋セメント(株)製、比重3.15)、神奈川県厚木産山砂(比重2.65)および大分県津久見産砕石(比重2.65)、表2に示した本発明のセメント添加剤組成物A、およびコンクリート中の空気量が4.5±0.5%になるように消泡剤および空気連行剤を適宜調製して配合し、JIS A 1138に準じてコンクリートを調製した。なお、練り混ぜ量は容量50Lのパン型強制練りミキサを使用し、1パッチあたりのコンクリート量は30Lとした。得られたコンクリートの試験項目および試験方法は以下の通りで、スランプ、圧縮強度および乾燥収縮の試験結果を表3に示す。

【0023】[スランプ]: JIS A 1101「コンクリートのスランプ試験方法」に準拠し、練り混ぜ直後と60分に測定した。

[圧縮強度]: JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠し、打設翌日にキャッピング、翌々日に脱型、その後28日まで20℃水中養生とした。

[乾燥収縮]: JIS A 1129「モルタルおよびコンクリートの長さ変化試験方法(コンタクトゲージ法)」に準拠し、材齢24時間で脱型後、材齢7日まで20℃水中養生を行い、基長を測定した。その後所定材齢まで20℃、相対湿度60%の気乾条件とした。

#### 【0024】

##### 【表1】

水セメント比 (重量%)	細骨材率 (重量%)	単位量( $Kg/m^3$ )			
		水	セメント	山砂	砕石
49.7	47.0	159	320	896	1010

#### 【0025】

##### 【表2】

表2

記号	一般式[1]の化合物 (モル)	無水マ リン酸 (モル)	他の 単量 体 (モル)	マリン 酸誘 導体	重量平 均分子 量	一般式[2]の化合物 (重量% 対セメント用分散剤)
A	$H_2C=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_4CH_3$	1.0	—	—	22,200	$H_2C=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_4CH_3$
B	$H_2C=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_2C_4H_9$	1.0	スチレン 0.01	—	21,800	$H_2C=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_2C_4H_9$
C	$H_2C=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_8CH_3$	1.0	—	—	25,400	$H_2C=CHCH_2O[(CH_2CH_2O)/(CH(CH_3)CH_2O)_8]CH_3$
D	$H_2C=C(CH_3)CH_2O(CH_2CH_2O)_4H$	1.0	—	—	22,500	$H_2C=C(CH_3)CH_2O(CH_2CH_2O)_4H$
E	$H_2C=CHCH_2O[(CH_2CH_2O)_8/(CH(CH_3)CH_2O)_4]C_2H_5$	1.0	—	—	24,000	$H_2C=CHCH_2O[(CH_2CH_2O)_8/(CH(CH_3)CH_2O)_4]C_2H_5$
F	$H_2C=CHCH_2O(CH(CH_3)CH_2O)_2(CH_2CH_2O)_2CH_3$	1.0	—	モノトリ ウム塩	23,000	$H_2C=CHCH_2O(CH(CH_3)CH_2O)_2(CH_2CH_2O)_2CH_3$
G	$H_2C=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_4CH_3$	1.0	—	—	22,200	—
H	$H_2C=CHCH_2O(CH_2CH_2O)_8CH_3$	1.0	—	—	25,400	—

【0026】注. [ / ]は、ランダム状付加を示す。

【0027】実施例2～6

セメント添加剤組成物を表2に示すように、B～Fに変えた以外は実施例1と同様にしてコンクリートを作成し、同様の試験を行った。試験結果を表3に示す。

【0028】

【表3】

表3

		セメント添加剤組成物		スランブ(cm)		圧縮強度	乾燥収縮量(×10 <sup>-6</sup> )		
		記号	添加量 <sup>*</sup> (C×%)	直後	60分	(Mpa)	材齢		
							2日	28日	182日
実施例	1	A	0.18	18.5	17.8	42.8	25	180	337
	2	B	0.18	18.3	17.5	42.2	28	190	351
	3	C	0.18	18.1	17.1	43.1	26	185	344
	4	D	0.18	18.5	17.2	42.6	29	190	350
	5	E	0.18	18.0	17.3	42.4	32	198	355
	6	F	0.18	18.2	17.6	42.3	34	199	359
比較例	1	G	0.18	17.9	15.4	41.1	50	235	380
	2	H	0.18	17.6	15.2	41.6	59	242	386

【0029】\*セメントに対する重量比

【0030】比較例 1

セメント用添加剤組成物を表 2 の G に示すようにセメント用分散剤である共重合体 (イ) のみを使用した以外は実施例 1 と同様にしてコンクリートを作成し、同様の試験を行った。試験結果を表 3 に示す。

【0031】比較例 2

セメント用添加剤組成物を表 2 の H に変えた以外は比較

例 1 と同様にしてコンクリートを作成し、同様の試験を行った。試験結果を表 3 に示す。表 3 の結果より、実施例 1 ～ 6 のセメント添加剤組成物は比較例 1 ～ 2 のセメント添加剤組成物に比べて、初期流動性が良好であり、かつスランプロス防止性に優れ、さらに乾燥初期から長期材齢にかけて乾燥収縮量が小さく、優れた収縮低減効果を示していることがわかる。